



KONGERIKET NORGE
The Kingdom of Norway

Rec'd PCT/PTO 1-5 APR 2005

PCTNO 03700342

10'531473

REC'D 10 NOV 2003

WIPO PCT

Bekreftelse på patentsøknad nr
Certification of patent application no

20024990

Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 2002.10.16

It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 2002.10.16

2003.10.30

Line Reum

Line Reum
Saksbehandler

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



BEST AVAILABLE COPY



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettsvernet

CURU NO 7 SITREI
47 72857301

2002 -10- 16

AU 233

D002

ADRESSE
Postboks 9160 Dep.
Københavngaten 10
0033 Oslo
TELEFON
22 38 73 00
TELEFAKS
22 38 73 01

BANKGIRO
8276.01.00192
FORETAKENUMMER
971526157

PATENTSTYRET

Søknad om patent

02-10-16*20024990

Søkera/tillmektigers referanse
angis hvis ønsket:

Skal utfylles av Patentstyret

Behandlende medlem
Int. Cl⁸ C08G

Alm. tilgj. 19 APR 2004

ha - b

KZ

Oppfinnerens
benavnelse:

Herdesystem for epoksyharpikser som gir materialer
med stor slitasjebestandighet og lysstabilitet.

Hvis søknaden er
en internasjonal søknad
som videreføres etter
patentlovens § 31:

Den internasjonale søknads nummer

Den internasjonale søknads inngivelsesdag

Søker:
Navn, bopel og adresse.
Hvis øyent søker av flere:
copyranging om hvem som skal
være berettigd til å motta
meddelelser fra Patentstyret på
vegne av søker.

SINTEF
7465 Trondheim

(Fortsett om nødvendig på neste side)

Søker er en enkeltperson eller en småbedrift, eller flere slike i fellesskap med fast ansatte som til-
sammen utfører 20 årsverk eller mindre (på søknadstidspunktet). Det er søkeres ansvar å krysse av her
for å oppnå laveste satser for søknadsavgift. NB! se også utfyllende forklaring på siste side.

Oppfinner:
Navn og (privat-) adresse

se eget ark

Fullmektig:

CURU AS
Postboks 38
7231 Lundamo

Hvis søknad tidligere
er inngitt i eller
utenfor riket:

(Fortsett om nødvendig på neste side)

Prioritet kreves fra dato sted nr.

Prioritet kreves fra dato sted nr.

Prioritet kreves fra dato sted nr.

Hvis avdelt søknad:

Den opprinnelige søknads nr.: og deres inngivelsesdag

Hvis utskilt søknad:

Den opprinnelige søknads nr.: begjært inngivelsesdag

Deponert kultur av
mikroorganisme:

Søknaden omfatter kultur av mikroorganisme. Oppgi også deponeringssted og nr.

Ulevering av prøve av
kulturen:

Prøve av den deponerte kultur av mikroorganisme skal bare uleveres til en særlig sakkyndig,
jfr. patentlovens § 22 åttende ledd og patentforskriftenes § 38 første ledd

Angivelse av tegnings-
figur som ønskes
publisert sammen med
sammendraget.

Fig. nr.

10 02-10-16*20024990

Foreliggende oppfønelse angår en herder for epoksyharpikser som gir epoksymaterialer med svært hoy fargestabilitet, slitasjebestandighet, riperfasthet og kjemikaljebestandighet. Oppfønlsen angår videre en fremgangsmåte ved herding av epoksyharpiks med slik herder, samit et ferdig herdet epoksymateriale fremstilt på samme måte.

5 Bakgrunn

Kommersielt tilgjengelige epoksyharpikser gir i kombinasjon med kommersielt tilgjengelige herdere materialer som bl.a. har funnet bred anvendelse som belegg i korrosjonsbeskyttelse, som bestanddel av kompositmaterialer og som støpeplast. Utøver basiskomponentene epoksyharpiks og herder kan utgangsstoffene til slike materialer 10 inneholde fargestoffer, pigmenter, fyllstoffer, reaktive og ikke reaktive fortynnere, flyktige løsningsmidler, stabilisatorer og hjelpestoffer.

Epoksyharpikser inneholder som regel mer enn én 1,2-epoksygruppe per mol og kan være basert på mettede, umetterte, aromatiske, alifatiske, sykloalifatiske eller heterocykiske strukturer.

15 Herdere er som regel valgt blant følgende grupper av kjemiske forbindelser: aromatiske, alifatiske, sykloalifatiske eller heterocykiske aminer, aminaddukter, polyamider, polyamidoaminer, Mannich baser, ketiminer og karboksylsyrederivater. I tillegg kan mercaptoforbindelser brukes som aktiv forbindelse i en herder.

Fyllstoffer kan bl.a. være titandioksid, silika, diverse silikater, mineraler eller sot.

20 Stabilisatorer kan bl.a. være antioksidanter, radikalfangere eller UV-absorbere.

Hjelpestoffer kan bl.a. være myknere, katalysatorer for herdeprosessen, reologimodifiserende stoffer eller overflateaktive stoffer.

Reaktive fortynnere er ofte epoksyforbindelser med betydelig lavere viskositet enn epoksyharpiksene.

25 Det er kjent at fargestabiliteten av materialer som lages av kommersielle epoksyharpikser og herdere ofte er dårlig fordi herdere eller kombinasjonen av herder, harpiks og eventuelle tilsatser har en sterk tendens til å gulne, også etter herdingen. En kjent mulighet for å redusere gulning er derfor å bruke aminbaserte herdere med alifatisk eller sykloalifatisk struktur, fordi alifatiske eller sykloalifatiske aminer under lyspåvirkning

30 gulner betydelig mindre enn aminer som inneholder aromatiske strukturer.

Ulemper med bruk av alifatiske eller sykloalifatiske aminer som herdere eller herdekomponenter er at slitasjebestandigheten og riperfastheten til de oppnådde materialer vilte er dårligere enn om det brukes aromatiske aminer.

Det er også kjent at slitasjebestandigheten, riperfastheten og i tillegg kjemikalieresistens av 5 herdede epoksymaterialer kan betydelig forbedres ved å bruke fyllstoffer som silika (US 3794609). Ulemper er imidlertid at transparensen av det herdede epoksymaterialet blir betydelig redusert, noe som oppfattes som ulempe, spesielt når materialet brukes som belegg.

En kjent mulighet for å oppnå herdede epoksymaterialer med høy fargestabilitet, 10 slitasjebestandighet, riperfasthet, kjemikaliebestandighet og akseptabel transparens kan derfor være å bruke herdere basert på alifatiske eller sykloalifatiske aminer med lav gulningstendens og samtidig bruke silikabaserte nanopartikler som tilsetningsstoff. Et eksempel på slike silikabaserte nanopartikler er Aerosil® produktene fra Degussa AG. Tyskland. Fra EP 0774443 A1 er det kjent at nanodispers titandioksid er egnet til å 15 forbedre fargestabiliteten av bl.a. polymerbaserte formuleringer.

Et alternativt metode for å fremstille belegg med god slitasjebestandighet, riperfasthet og kjemikalieresistens med tilfredsstillende transparens, baserer seg på organiske, 20 polymerdannende komponenter og uorganiske, partikelholdige eller partikkeldannende komponenter hvor partikkelenes størrelseslengder ligger mellom 1 og 150 nm. Belegget herdes som regel ved at blandingen av organiske og uorganiske komponenter appliseres på en overflate og tørkes ved hjelp av varme og / eller UV-VIS-stråling. Slike beleggdannende blandinger kan inneholde epoksyharpikser eller forbindelser som inneholder epoksygrupper. Det finnes et stort antall patenter og publikasjoner som beskriver fremstillingen av slike organisk-uorganiske hybridmaterialer og mulige anvendelser: 25 JP 09132637, US 5618860, US 5804616, WO 9832792, EP 496552, KR 2000059589, JP 2001288401 og Milena Spirkova et. al. "Hybrid Organic-Inorganic Epoxide-Based Coatings Prepared by Sol-Gel Process", *Proceedings of 6th Nürnberg Congress on Creative Advances in Coatings Technology*, paper 12 (2001).

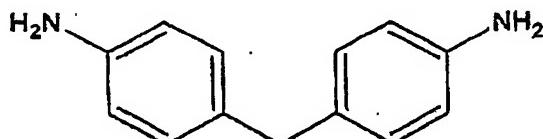
Herdeplaster så som epoksyharpikser kan også modifiseres med nanodisperse uorganiske 30 partikler til andre anvendelser enn belegg. DE 198 60 691 A1 beskriver en magnetisk pasta som inneholder nanokrystaller. WO 9631572 A1 omtaler polymeriserbare, nanopartikelholdige formuleringer, som bl.a. er basert på akryl- eller epoksyresiner og som kan anvendes i oppbygging eller sammenføyning av optoelektroniske elementer. WO

0130304 A1 beskriver materialer som er basert på organiske herdeplaster og uorganiske nanopartikkelholdige eller nanopartikkeldannende komponenter. Materialene anvendes som tannerstatningsmaterialer. I tillegg beskriver et antall vitenskapelige publikasjoner modifiseringen av herdeplaster så som epoksyresiner med nanopartikkelholdige eller nanopartikkeldannende blandinger (f.eks. Soo-Jin Park et. al. "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science* 251, 160-165 (2002)).

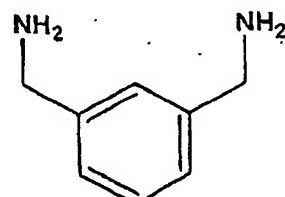
Også framstillingen av nitrogenholdige, basiske herdere eller herdekomponenter med hydrolyserbare silanforbindelser for herdeplaster så som epoksyharpikser er kjent. US 4988778 omtaler herdere som lages ved delvis alkoholyse / aminolyse av γ -aminopropyltrimetoksysilan med diisopropylamin, men uten tilsetning av vann. JP 04366159 omtaler et produkt som lages ved omsetning av γ -glycidopropyltrimetoksysilan med vann og små mengder av amidinforbindelsen 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeken-7 og som brukes som delkomponent for å herde en epoksidholdig herdeplastblanding. Den basiske amidinforbindelsen utgjør imidlertid mindre enn 62 ppm v/v av silan / vannblandinga, slik at produktet må anses som lite egnet som herder for epoksyharpikser.

Videre er det kjent fra PCT/NO2001/00287 at en eksisterende organisk lakk eller gelcoat kan modifiseres med egnede nanopartikkelblanding for bl.a. oppnå en forbedret riperfasthet. Her lages det en stabil nanopartikkelholdig sol, som tilsettes den eksisterende organisk lakk eller gelcoat ved behov.

Kjente herdere for epoksyharpikser er basert på aminer så som 4,4'-diaminodifenylmetan (I) eller meta-xylylendiamin(II):



(I)



(II)

25

Aminer reagerer med epoksyharpikser ved å tverrbinde to eller flere polymerkjeder i epoksyharpiksene. Dette fører til at to-komponentsystemet som består av aminbasert

herder og epoksyharpiks stivner (herder) og at det dannes et forholdsvis slitasjebestandig materiale. Ulempen med aminbaserte herdere er at det herdede materialet gulner forholdsvis fort, noe som skyldes bl.a. oksidativ nedbrytning av komponenter i de aminbaserte herdere. I tillegg er ofte slitasjebestandighet / riperfasthet av det herdede materiale for dårlig for at materiale kan anvendes på krevende applikasjonsområder.

Formål

Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å komme frem til en herder for epoksyharpikser, som etter herding gir et epoksymateriale som på samme tid har stor slitasjebestandighet og lysstabilitet.

Det er videre et formål å komme frem til en herder som angitt over som er i stand til å gi materialer med høy transparens og klarhet.

Det er videre et formål ved oppfinnelsen å komme frem til en slik herder som er enkel og rimelig å fremstille i industriell skala, som i seg selv er lagringsstabil, og som enkelt er i stand til å herde epoksyharpikser under vanlige betingelser.

Oppfinnelsen

Oppfinnelsen består i henhold til et første aspekt av en herder for epoksyharpikser kjennetegnet ved de trekk som fremgår av den karakteriserende del av patentkrav 1.

I henhold til et annet aspekt omfatter oppfinnelsen en ferdig herdet epoksyharpiks som angitt i patentkrav 15.

I henhold til et tredje aspekt består oppfinnelsen av en fremgangsmåte for herding av epoksyharpikser som angitt i patentkrav 16.

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

I henhold til et første aspekt angår oppfinnelsen sol-gel baserte herdere som kan brukes til herding av epoksyharpikser. I et første skritt lages det en sol ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av egnede aminholdige hydrolyser- og kondenserbare silanforbindelser. Egnede aminholdige hydrolyser- og kondenserbare silanforbindelser er slike som omfattes av formelen:

hvor n = 1 eller 2. X= SH, -N=C=O, eller NR₁R₂. R₁, R₂ er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C₁-C₁₈-alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbarnoyl, sulfonyl, sulfoksylyl, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet

- 5 karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R₁, R₂ er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epokside

- 10 En enkel måte å lage nanopartikkelsbaserte blandinger er sol-gel prosessen. Sol-gel prosessen er basert på en kontrollert hydrolyse / kondensasjon av f.e.ks. silanalkoksider. Prosessen er f.eks. beskrevet i PCT/NO2001/00287 og fører til geler, som forholdsvis lett kan blandes inn i polymerholdige og / eller polymeriserbare organiske formuleringer. Et eksempel er soler som lages ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av γ -amino-propyltrialkoksilsilan. Sol-gel prosessen er i dette tilfelle spesielt enkelt, fordi det ikke trenges noen ekstern katalysator og fordi prosessen kan gjennomføres ved romtemperatur eller beskjeden oppvarming.

- Den vesentlige forskjellen i denne oppfinnelsen i forhold til oppfinnelserne i de ovennevnte patenter og resultatene av de ovennevnte publikasjoner er følgende: I et første skritt lages 20 det en stabil sol ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av en egnet silanforbindelse med eventuell hensiktsmessig modifikasjon. Produktet kan ved egnet lagring ha en holdbarhet på seks måneder og mer. I det andre skrittet blandes denne solen med egnede epoksyharpikser, noe som gir herdede materialer med forbedret fargestabilitet, slitasjebestandighet / riperfasthet og kjemikalieresistens. Så langt oppfinnerne kjenner til. 25 finnes det ikke noen tidligere publikasjoner som omtaler stabile soler som herdekomponent til epoksyharpikser med to eller flere komponenter.

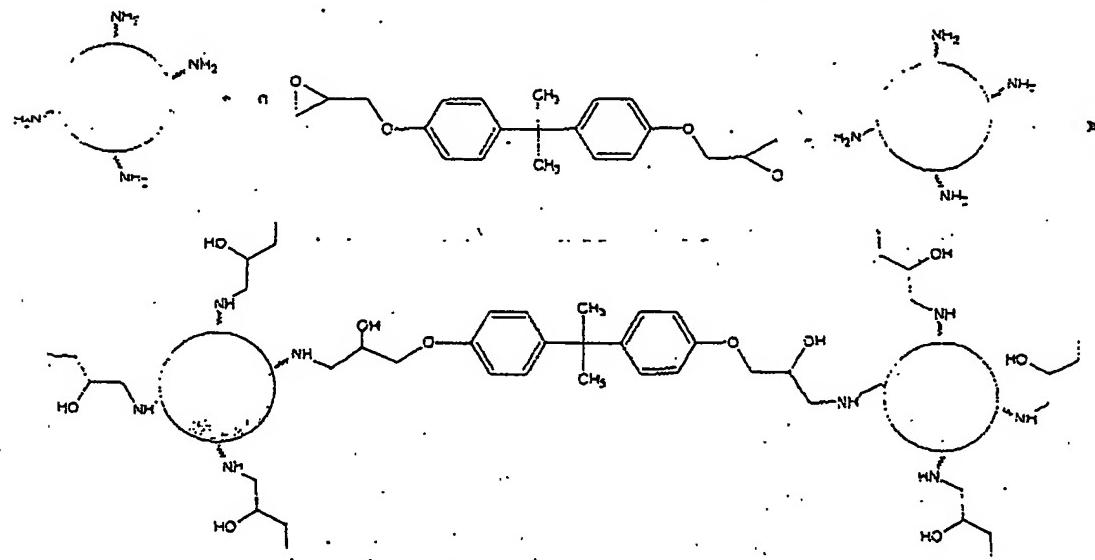
- Kontrollert hydrolyse / kondensasjon av forbindelser som angitt i den karakteriserende del av patentkrav 1 fører som regel til en sol hvor de partikkeldannende eller oligomere kondensatprodukter har flere mer eller mindre frie aminogrupper på overflaten. Dermed 30 kan disse partiklene eller oligomere reagere med herdeplaster så som epoksyharpikser ved å tverrbinde to eller flere polymerkjedene i herdeplastene, på den samme måten som de kjenne aminbaserte herdere (I) og (II). En tilsvarende herdeprosess er mulig med soler laget ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av andre nitrogenholdige silansforbindelser

eller mercaptosilaner. Forutsetningen er at solen inneholder partikler eller oligomerer med tilstrekkelig stort antall mer eller mindre frie aminogrupper og / eller mercaptogrupper.

Som regel må reaksjonsprodukter fra sol-gel prosessen som alkoholer eller overflødig vann fjernes før solen kan brukes som herder eller som en del av en herder for

5 epoksyharpiks.

Tverrbindingssprosessen og dermed herdingsprosessen mellom partikkeldannende kondensatprodukter med mer eller mindre frie aminogrupper på overflaten og en epoksy kan beskrives som i (IV):



10

(IV)

Noen ganger kan holdbarheten til solen være for kort, spesielt etter at reaksjonsprodukter fra sol-gel prosessen så som alkoholer eller overflødig vann er fjernet. I tillegg kan
15 hastigheten av herdeprosessen mellom solen og epoksyharpiks være langt fra optimal ved at herdeprosessen skjer enten for fort eller for langsomt. En justering av hastigheten av herdeprosessen ville være ønskelig i slike tilfeller. Det kan også være tilfeller hvor kompatibiliteten og dermed blandbarheten mellom solen og epoksyharpiksen ikke er god nok, noe som bl.a. kan føre til utilstrekkelige materialegenskaper av det herdede

materialet. Også i slike tilfeller er en justering av kompatibiliteten ønskelig. Derfor kan det være en fordel å modifisere den fremstilte solen ved en egnet kjemisk omsetning.

Foretrukne utførelsesformer

- 5 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$. R_1 er hydrogen og R_2 er $H-(HN-CH_2-CH_2)^m$ hvor $m = 0-6$. B er propylen, n = 1, og Y er etoksy eller metoksy.

En annen foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$. R_1 er hydrogen og R2 er fenyld, B er propylen, n = 1, og Y er etoksy eller metoksy.

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$, R_1 er hydrogen og R2 er karbamoyl, B er propylen, n = 1, og Y er etoksy eller metoksy.

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor 15 $X = SH$. B er propylen, n = 1, og Y er etoksy eller metoksy.

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X = N=C=O$, B er propylen, n = 1, og Y er etoksy eller metoksy.

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av bis (γ -20 trialkoksilsilylpropyl)amin.

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av tris-[3-trialkokksilsilylpropyl]isocyanurat.

Herden ifølge oppfinnelsen kan, når det er hensiktsmessig, også omfatte minst en UV-absorber, minst en radikalfanger, minst en antioksidant, minst et fargestoff eller et pigment, minst ett fyllstoff og/ eller minst ett hjelpestoff.

I henhold til et ytterligere aspekt angår oppfinnelsen også blandinger inneholdende i det minste en av de sol-gel baserte herder i henhold til de ovenfor nevnte aspekter av oppfinnelsen, og epoksyharpikser og eventuelt tilsetningsstoffer så som antioksidanter.

lysabsorberende midler (UV-absorbere), radikalfangere, syreregulatorer, fargestoffer, pigmenter, fyllstoffer og/ eller hjelpestoffer.

Eksempler

1. 250 g γ -aminopropyltrioktsilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding av 73.5 g butyldiglykol (BDG) og 28.5 g vann. Blandingen varmes opp i et oljebad ved 110°C under tilbakeløp i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en destillasjonskolonne og flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur 110°C og en vakuumgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes etter at trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca. 175 ml destillat ble fanget opp. Reaksjonsproduktet er en klar, ufarget væske med Gardner Color < 1 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400 mPas. Titrering med 4-dodecylbenzensulfonsyre i etanol / vann (96 vol% etanol) viste at ca. 75% av aminogruppene i den opprinnelige γ -APS er tilgjengelig for protonering med 4-dodecylbenzensulfonsyre.
2. 250 g γ -aminopropyltrioktsilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding av 73.5 g butyldiglykol (BDG) og 28.5 g vann og 0.73 g Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits). Blandingen varmes opp i et oljebad ved 110°C under tilbakeløp i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en destillasjonskolonne og flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur 110°C og en vakuumgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes etter at trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca. 172 ml destillat ble fanget opp. Reaksjonsproduktet er en klar, ufarget væske med Gardner Color = 1 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400 mPas. Titrering med 4-dodecylbenzensulfonsyre i etanol / vann (96 vol% etanol) viste at ca. 75% av aminogruppene i den opprinnelige γ -APS er tilgjengelig for protonering med 4-dodecylbenzensulfonsyre.
3. 250 g γ -aminopropyltrioktsilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding

av 73.5 g butyldiglykol.(BDG) og 28.5 g vann og 0.73 g Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits). Blandingen varmes opp i et oljebad ved 110°C under tilbakeløp i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en destillasjonskolonne og flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur 110°C og en 5 vakuumgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes etter at trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca. 175 ml destillat ble fanget opp. Til det fortsatt varme reaksjonsproduktet tilsettes det en oppvarmet løsning av 1.0 g Cyasorb UV-1164 (Cytec Inc., USA) i 10 ml 10 sykloheksan (Cytec Inc., USA). Så destilleres det på nytt som beskrevet ovenfor inntil trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Reaksjonsproduktet er en klar, gulaktigfarget væske med Gardner Color = 3 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400 mPas ved 50°C. Ved 10°C er reaksjonsproduktet en voksaktig krystallisert og gulaktig masse.

4. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico 15 AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (sol laget i eksperiment 1) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap 20 på 40°C for ålette "lufting" av epoksyblandingene, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og 25 lagt i plastposer med lynlås.
5. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico 30 AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (sol laget i eksperiment 2) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for ålette "lufting" av epoksyblandingene, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset

ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lylås.

- 5 6. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herdet tilsatt (sol laget i eksperiment 3) og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen og herderen var på forhånd forvarmet til 60°C i varmeskap. Etterpå ble blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lylås.
- 10 15 7. 100 g epoksyharpiks (Reaktivfortynnet Bisfenol A/F basert epoksyharpiks av typen L 0166/S700, Bakelite AG, Tyskland) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herdet (sol laget i eksperiment 1) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for ålette "lufting" av epoksyblandinga, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lylås.
- 20 25 8. 100 g epoksyharpiks (Reaktivfortynnet Bisfenol A/F basert epoksyharpiks av typen L 0166/S700, Bakelite AG, Tyskland) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herdet (VE 3261, Bakelite AG, Tyskland) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C.

Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingene, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.

9. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (HY 5160, Vantico AG, Sveits) tilslatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingene, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.
10. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (1:1 v/v blanding av solen fra eksperiment 1 og HY 5160 fra Vantico AG, Sveits) tilslatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingene, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.

Karakterisering og testing:**Partikkeltørrelsen i solen**

- 5 Partikkeltørrelsen i solen ble målt ved hjelp av lyssprednings prinsippet. Et kommersielt instrument, "Zetasizer 3" fra Malvern, UK. brukes til bestemmelse av størrelsес fordeling. Størrelsesfordelingen var skarp og den gjennomsnittlige partikkeltørrelsen var 5 nm i solene som ble laget i eksperiment 1 - 3.

10

Slitasjeegenskaper

- Slitasjeegenskapene ble testet med hjelp av et Universal Wear Testing Machine fra Eyre/Biceri - apparat som i eksempel 3. Den konstante vekten var på 588 g (3X load). Antall riper som var påført en plate (s. eksperiment 9), laget av en bisfenol A basert epoksyharpiks (CY219) og en vanlig aminbasert herder (HY 5160), begge fra Vantico AG, Sveits, var forholdsvis stort.
15 På en plate (s. eksperiment 4), laget av bisfenol A basert epoksyharpiks (CY219) og en herder basert på en sol laget av hydrolysert γ -aminopropyltriethoxsilan (s. eksperiment 1) er ripene knapt synlige.

20

Ripefastheten bestemt med Erichsen-test

- Ripefastheten ble testet ved hjelp av en hardhetspenn av type Erichsen (Erichsen, Tyskland). Metoden baserer på å lage et riss med hardhetspennen. Kraften som appliseres under testen styres av en fjær. Hardhetsverdien, som er relatert til kraften leses på hardhetspennen. Parallelle målinger viste at kraften for å lage riper på platene som ble laget av herder basert på en sol laget av hydrolysert γ -aminopropyltriethoxsilan og kommersiell epoksyharpiks (s. eksperiment 4 - 7) var $\geq 3N$. Derimot viste parallelle målinger at kraften for å lage riper på platene som ble laget av kommersiell aminbasert herder og kommersiell epoksyharpiks (s. eksperiment 8 og 9) var $\leq 0.2N$.

Akselerert aldring

Epoksyplatene som ble laget i eksperiment 4 – 9 ble utsatt for akselerert aldring iht. ISO 4892-3 i 305 timer. Testinstrumentet var en Atlas UVCON weather-o-meter (Atlas Inc.. USA) som var utstyrt med UVA-340 fluorescenslamper. Testsyklusen besto av 4 timer UV-bestråling ved tørt oppvarming til 60°C, 30 minutter vannspray ved 10-12°C og 3 timer og 30 minutter kondensasjon ved 40°C.

Fargen av platene før og etter akselerert aldring ble visuell bestemt ved sammenligning med standardfarger (Gardner Color Scale / ASTM D1544)).

I tillegg ble eventuelle endringer i glansen av prøvene vurdert. Glansendringer forårsakes ved kjemisk nedbryting av platene. Dermed har plater som etter akselerert aldring viser liten eller ingen glansendring bedre forutsetninger for å kunne være motstandsdyktig mot kjemikalier så som syre eller basiske væsker enn plater som viser forholdsvis stor glansendring. Tabell 1 viser resultatene av platene før og etter akselerert aldring

Tabell 1: Observerte endringer av epoksyplatene laget i eksperiment 4 - 10 pga.
akselerert aldring i 305 timer.

plater fra eksperiment	Farge før akselerert aldring (Gardner)	Farge etter akselerert aldring (Gardner)	Glansendring pga. akselerert aldring
4	< 1	4 - 5	ingen synlig endring
5	< 1	4 - 5	ingen synlig endring
6	< 1	2 - 3	ingen synlig endring
7	1	5	ingen synlig endring, men noe sprekkskaddelse
8	< 1	7	nesten fullständig blakket
9	1	5	noen områder er blakket
10	< 1	4 - 5	ingen synlig endring

5



Patentkrav

1. Herder for herding av epoksyharpikser som gir materialer med stor slitasjebestandighet, lysstabilitet og kjemikaleresistens.
- 5 **karakterisert ved at herderen omfatter sol fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av en eller flere forbindelser av type:**



- 10 hvor n = 1 eller 2, X= SH. -N=C=O, eller NR₁R₂. R₁, R₂ er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C₁-C₁₈-alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbamoyl, sulfonyl, sulfoksylyl, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R₁, R₂ er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epoksider, B er en lenkegruppe valgt mellom mettet eller umettet C₁-C₁₈-alkylen, substituert eller ikke substituert arylen idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt. kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor. Y er valgt blant hydrolyserbare rester så som alkoxsylyl, karboksyl, halogen.
- 15

2. Herder som angitt i patentkrav 1,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst en UV-absorber.

25

3. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst én radikalfanger.

4. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav.

30 **karakterisert ved at herderen også inneholder minst én antioksidant.**

5. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst et fargestoff og/eller et pigment.

6. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav.

karakterisert ved at herderen også inneholder minst et fyllstoff.

5 7. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav.

karakterisert ved at herderen også inneholder minst et hjelpestoff.

8. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er $H-(HN-CH_2- CH_2-)^m$ hvor $m =$

10 10-6. B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

9. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er fenyl, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

15

10. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er karbamoyl, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

20

11. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at $X = SH$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

12. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at $X = -N=C=O$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

25

13. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av bis (γ -trialkoksysilylpropyl)amin.

30 14. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,

karakterisert ved at solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av tris-[3-(trialkoksysilylpropyl)]isocyanurat.

15. Ferdig herdet epoxymateriale

karakterisert ved at det er fremstilt fra en epoksyharpiks og en herder som angitt i patentkrav 1.

16. Fremgangsmåte ved herding av epoksyharpikser.

5 karakterisert ved :

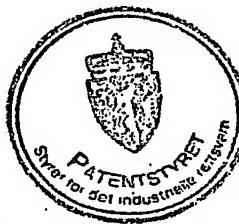
i) at ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av en silanforbindelse med formel :



- 10 hvor $n = 1$ eller 2 . $X = SH$, $-N=C=O$, eller NR_1R_2 . R_1 , R_2 er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C_1-C_{18} -alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, carbamoyl, sulfonyl, sulfoksylyl, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R_1 , R_2 er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epokssider, hvilken silanforbindelse eventuelt kan være modifisert, fremstilles det en lagtingsstabil sol,
- 15 ii) at solen, etter eventuell lagring, blandes med en epoksyharpiks slik at sistnevnte
- 20 herder.

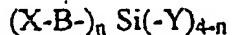
17. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 16,

karakterisert ved at uønskede reaksjonsprodukter etter trinn i), så som alkoholer og vann, fjernes fra solen først forut for trinn ii).



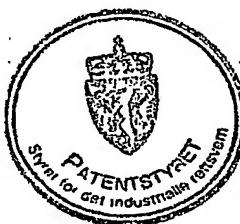
Sammendrag

Herder for herding av epoksyharpikser som gir materialer med stor slitasjebestandighet, lysstabilitet og kjemikalieresistens. Herderen omfatter sol fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av en eller flere forbindelser av type:



hvor n = 1 eller 2, X= SH, -N=C=O, eller NR₁R₂. R₁, R₂ er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C₁-C₁₈-alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, carbamoyl, sulfonyl, sulfoksy, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, siligium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R₁, R₂ er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epokssider. B er en lenkegruppe valgt mellom mettet eller umettet C₁-C₁₈-alkylen, substituert eller ikke substituert arylen idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt. kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, siligium og bor. Y er valgt blant hydrolyserbare rester så som alkoksyl, karboksyl, halogen.

20



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.